

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Juli 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/056691 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 47/38 //
(A01N 47/38, 51:00, 47:42)KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00059

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Januar 2002 (07.01.2002)(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 02 544 0 19. Januar 2001 (19.01.2001) DE
101 34 720 0 17. Juli 2001 (17.07.2001) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRETSCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Talstr. 29 b, 53797 Lohmar (DE). FUCHS, Rainer [DE/DE]; Am Rohm 107, 42113 Wuppertal (DE). ANDERSCH, Wolfram [DE/DE]; Schlodderdicher Weg 77, 51469 Bergisch Gladbach (DE). EBBINGHAUS-KINTSCHER, Ulrich [DE/DE]; Wittebräcker Str. 122, 44287 Dortmund (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbäckerhof 15, 42799 Leichlingen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopfbogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/056691 A1

(54) Title: SYNERGISTIC PESTICIDE MIXTURES FOR THE CONTROL OF ANIMAL PESTS

(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE PESTIZIDE MISCHUNGEN GEGEN TIERISCHE SCHÄDLINGE

(57) Abstract: The invention relates to synergistic mixtures containing at least one sodium ion channel effector and the compound (Z)-3-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-1,3-thiazolidin-2-ylidene cyanamide or the compound (E)-1-(2-chloro-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-3-methyl-2-nitroguanidine or the compound 1-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-N-nitro-2-imidazolidinimine, and the use of said mixtures to control animal pests.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft synergistische Mischungen enthaltend einen oder mehrere Natrium-Ionenkanal-Effektoren und die Verbindung (Z)-3-(6-Chlor-3-pyridylmethyl)-1,3-thiazolidin-2-ylidencyanamid oder die Verbindung (E)-1-(2-Chlor-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-3-methyl-2-nitroguanidin oder die Verbindung 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-N-nitro-2-imidazolidinimin und die Verwendung dieser Mischungen zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.

SYNERGISTISCHE PESTIZIDE MISCHUNGEN GEGEN TIERISCHE SCHÄDLINGE

Die Erfindung betrifft synergistische Mischungen enthaltend einen oder mehrere
5 Natrium-Ionenkanal-Effektoren und die Verbindung (Z)-3-(6-Chlor-3-pyridylmethyl)-1,3-thiazolidin-2-ylidencyanamid oder die Verbindung (E)-1-(2-Chlor-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-3-methyl-2-nitroguanidin oder die Verbindung 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-N-nitro-2-imidazolidinimin und die Verwendung dieser Mischungen zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.

10

Mischungen von Natrium-Ionenkanal-Antagonisten mit bestimmten Verbindungen aus der Gruppe der Modulatoren von Acetylcholinrezeptoren sind bereits bekannt geworden (WO 00/54 591, Research Disclosure May 1997, Nr. 39786). Die bekannten
15 Mischungen sind im Einsatz jedoch nicht immer befriedigend, sei es, dass die Wirkung gegen bestimmte Insekten nicht ausreichend ist oder die benötigten Aufwandmengen sehr groß sind.

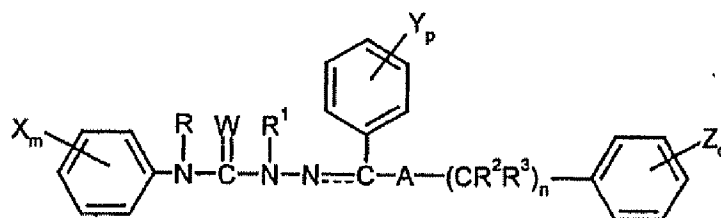
Es wurde nun gefunden, dass Mischungen enthaltend einen oder mehrere Natrium-Ionenkanal-Effektoren und die Verbindung (Z)-3-(6-Chlor-3-pyridylmethyl)-1,3-thiazolidin-2-ylidencyanamid (Thiacloprid) oder die Verbindung (E)-1-(2-Chlor-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-3-methyl-2-nitroguanidin (Chlothianidin) oder die Verbindung 1-
20 [(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-N-nitro-2-imidazolidinimin (Imidacloprid) synergistisch wirksam sind und sich zur Bekämpfung tierischer Schädlinge eignen. Aufgrund dieses Synergismus können deutlich geringere Wirkstoffmengen verwendet werden, d.h. die Wirkung der Mischung ist größer als die Wirkung der Einzelkomponenten.
25

Der Ausdruck Natrium-Ionenkanal-Effektor bezeichnet eine Verbindung, die den Transport von Natriumionen durch die Zellmembran einer Nervenzelle verhindert.
30 Derartige Verbindungen und ihre Wirkungsweise sind beispielsweise beschrieben in "Pesticide Biochemistry and Physiology, 60: 177-185" und "Archives of Insect

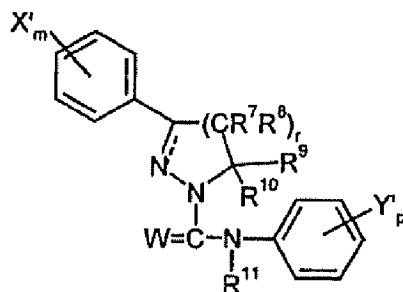
- 2 -

Biochemistry and Physiology, 37: 91-103". Natrium-Ionenkanal-Inhibitoren sind beispielsweise in den U.S.-Patenten U.S. 5,543,573; U.S. 5,708,170; U.S. 5,324,837 und U.S. 5,462,938 beschrieben. Beispielfhaft seien Verbindungen der folgenden Formeln genannt:

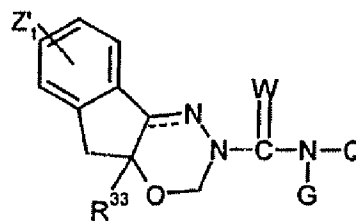
5



(I)



(II)



(III)

worin

15 A für CR^4R^5 oder NR^6 steht,

W für O oder S steht,

X, Y, Z, X', Y' und Z' unabhängig voneinander stehen für H, Halogen, OH, CN, NO_2 ,

20

- 3 -

für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyloxy oder Sulfonyloxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl,

5 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, C₁-C₃-Alkoxy oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₆-Alkoxy,

10 für C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, für C₃-C₆-Cycloalkylcarbonyloxy, für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C₁-C₃-Alkyl substituiertes Aminocarbonyloxy,

15 für C₁-C₆-Alkoxycarbonyloxy, für C₁-C₆-Alkylsulfonyloxy, für C₂-C₆-Alkenyl oder für NR₁₂R₁₃,

m, p und q unabhängig voneinander für 1, 2, 3, 4 oder 5 stehen,

20 n für 0, 1 oder 2 steht,

r für 1 oder 2 steht,

t für 1, 2, 3 oder 4 steht,

25

R, R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₄-Alkyl stehen,

30 R⁶ für H, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylthio steht,

- 4 -

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander stehen für H, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, CN, NO₂, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,

5

R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₄-Alkyl stehen,

R¹¹ für H, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxycarbonyl steht,

10

R¹² und R¹³ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₆-Alkyl stehen,

G für H,

15 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, CN, NO₂, S(O)_nR¹⁴, COR¹⁵, CO₂R¹⁶, Phenyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl,

20 für C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, CN, NO₂, S(O)_nR¹⁷, COR¹⁸, CO₂R¹⁹,

für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, CN, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,

25 für C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenylthio steht,

Q für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, CN, SCN, NO₂, S(O)_nR²⁰, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder NR²¹R²² substituiertes Phenyl steht,

30

n für 0, 1 oder 2 steht,

- 5 -

R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{18} , R^{19} , R^{21} und R^{22} unabhängig voneinander für H oder C_1 - C_6 -Alkyl stehen,

- 5 R^{17} und R^{20} unabhängig voneinander für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkyl stehen,

R^{33} für CO_2R^{34} steht,

- 10 R^{34} für H, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, Phenyl oder Halogenphenyl steht und die Gruppe

$C \equiv N$ für C-N oder insbesondere für C=N steht.

- 15 Bevorzugt sind Natrium-Ionenkanal-Effektoren der Formel (I), insbesondere solche, in welchen $C \equiv N$ für C=N steht.

Weiterhin bevorzugt sind Natrium-Ionenkanal-Effektoren der Formel (II), insbesondere solche, in welchen $C \equiv N$ für C=N steht.

20

Weiterhin bevorzugt sind Natrium-Ionenkanal-Effektoren der Formel (III), insbesondere solche, in welchen $C \equiv N$ für C=N steht.

Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), worin

25

X_m für 4-OCF₃ oder 4-SCF₃ steht,

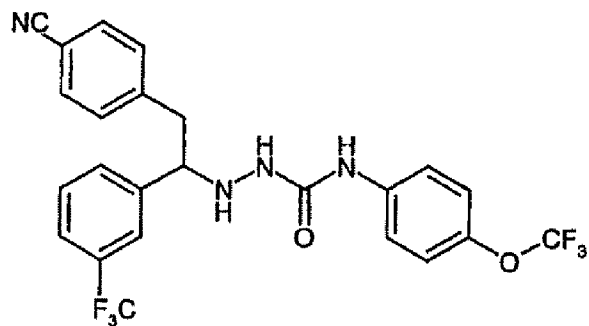
Y_p für 3-Cl, 3-CF₃, 3-CN, 4-Cl, 4-CF₃ oder 4-CN steht und

30

Z_q für 3-Cl, 3-CF₃, 3-CN, 4-Cl, 4-CF₃ oder 4-CN steht,

- 6 -

genannt sei die Verbindung der Formel



5

Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (II), worin

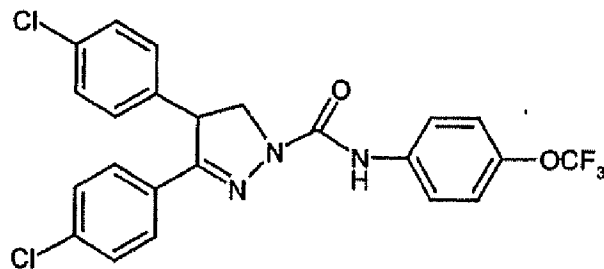
Y'_p für 4-OCF₃ oder 4-SCF₃ steht

10 X'_m für 3-Cl, 3-CF₃, 3-CN, 4-Cl, 4-CF₃ oder 4-CN steht

R^7 für H steht und

15 R^8 für durch 3-Cl, 3-CF₃, 3-CN, 4-Cl, 4-CF₃ oder 4-CN substituiertes Phenyl steht.

Genannt sei die Verbindung der Formel



20

- 7 -

Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (III), worin

Cl für durch 4-OCF₃ oder 4-SCF₃ substituiertes Phenyl steht,

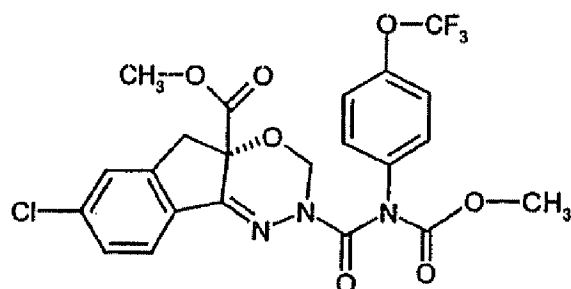
5 G für H, CO₂CH₃ oder CO₂C₂H₅ steht,

R³³ für CO₂CH₃ oder CO₂C₂H₅ steht und

Z'_t für 3-Cl, 3-CF₃, 3-CN, 4-Cl, 4-CF₃ oder 4-CN steht.

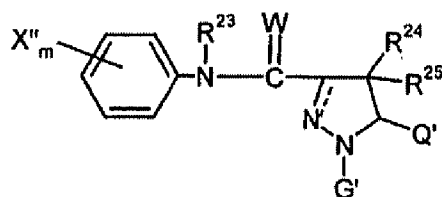
10

Genannt sei die Verbindung der Formel

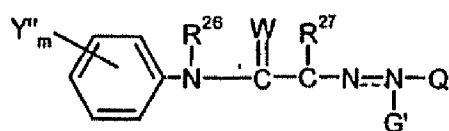


Indoxacarb

15 Weitere Natrium-Ionenkanal-Inhibitoren sind in U.S. 5,116,850 und U.S. 5,304,573 genannt. Beispielhaft seien Verbindungen der folgenden Formeln aufgeführt



(IV)



(V)

20 worin

- 8 -

W für Sauerstoff oder Schwefel steht,

X" und Y" unabhängig voneinander für H, CN, SCN,

5 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, NO₂, CN, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Phenyl, Halogenphenyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl,

10 für C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₂-C₄-Halogenalkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Halogenycycloalkyl,

15 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, CN, NO₂, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

20 für einen sechsgliedrigen aromatischen Ring, der ein oder zwei Heteroatome enthält, wobei diese Heteroatome aus der Reihe 0 oder 1 Sauerstoffatom, 0 oder 1 Schwefelatom und 0, 1 oder 2 Stickstoffatome ausgewählt sind und wobei dieser heteroaromatische Ring über ein Kohlenstoffatom verknüpft ist und er gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch die bei X" genannten Gruppen substituiert ist, steht,

25 Q' für H,

30 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, CN, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl oder Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, wobei Phenyl wiederum einfach oder mehrfach durch Halogen, CN, NO₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl und C₁-C₄-Alkylsulfinyl substituiert sein kann,

- 9 -

für C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl oder

für C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Halogenalkylcarbonyl oder für NR²⁸R²⁹
steht,

5

oder

10

für einen fünf- oder sechsgliedrigen heteroaromatischen Ring (z.B. Pyridyl),
der ein oder zwei Heteroatome enthält, wobei diese Heteroatome aus der
Reihe 0 oder 1 Sauerstoffatom, 0 oder 1 Schwefelatom und 0, 1 oder 2 Stick-
stoffatome ausgewählt sind und wobei dieser heteroaromatische Ring über ein
Kohlenstoffatom verknüpft ist und er gegebenenfalls einfach oder mehrfach
durch die bei X" genannten Gruppen substituiert ist,

15

m für 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

G' für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch die bei X" genannten Grup-
pen substituiertes Phenyl,

20

für einen fünf- oder sechsgliedrigen heteroaromatischen Ring (z.B. Pyridyl),
der ein oder zwei Heteroatome enthält, wobei diese Heteroatome aus der
Reihe 0 oder 1 Sauerstoffatom, 0 oder 1 Schwefelatom und 0, 1 oder 2 Stick-
stoffatome ausgewählt sind und wobei dieser heteroaromatische Ring über ein
Kohlenstoffatom verknüpft ist und er gegebenenfalls einfach oder mehrfach
25 durch die bei X" genannten Gruppen substituiert ist,

25

für Phenyl steht, welches gegebenenfalls einfach bis dreifach gleich oder
verschieden substituiert ist durch die bei X" genannten Gruppen,

30

R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸ und R²⁹ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₄-
Alkyl stehen und die Gruppe

- 10 -

$C \equiv N$ für C-N oder insbesondere für C=N steht.

Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (IV), in welcher

5

X''_m für 4-OCF₃ oder 4-SCF₃ steht,

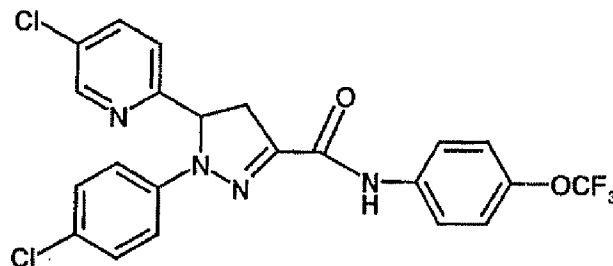
G' für durch 3-Cl, 3-CF₃, 3-CN, 4-Cl, 4-CF₃ oder 4-CN substituiertes Phenyl steht und

10

Q' für einen durch Cl oder CF₃ substituierten Heterocyclen steht, z.B. für 4-Cl-2-pyridyl.

Beispielhaft sei folgende Verbindung genannt:

15



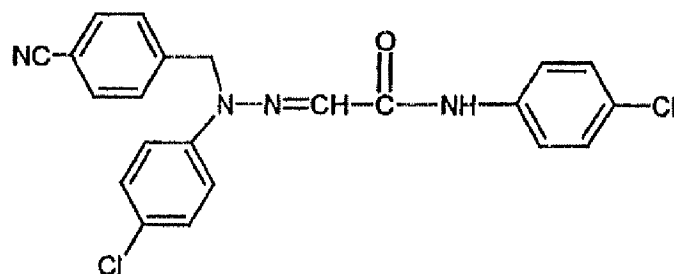
Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (V), in welcher

20

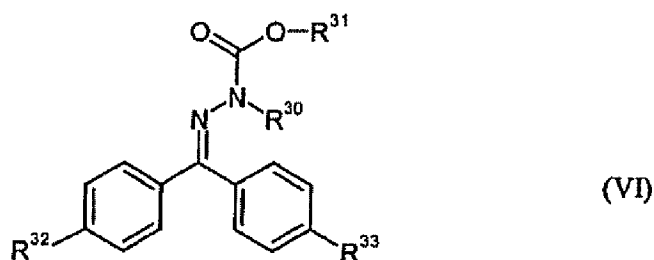
Y''_m für 4-OCF₃ oder 4-SCF₃ steht.

Beispielhaft sei folgende Verbindung genannt:

- 11 -



Weitere Natrium-Ionenkanal-Effektoren sind Benzophenon-hydrazone, die beispielsweise aus EP-O-0 742 202, JP-1000 14 69, WO 96/33 168, WP-O-647 622, WO 97/11 050 und WO 97/38 973 bekannt sind. Dazu zählen die Benzophenon-Hydrazone der Formel (VI)



(VI)

worin

10

R^{30} für H, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl steht, insbesondere für H oder $COCH_3$,

R^{31} für C_1 - C_6 -Alkyl steht, insbesondere für Methyl oder Ethyl,

15

R^{32} für Halogen steht, insbesondere für Chlor und

R^{33} für $O-SO_2-C_1-C_6$ -Alkyl oder $O-SO_2-C_1-C_6$ -Halogenalkyl steht, insbesondere für $O-SO_2CH_3$ oder $O-SO_2CF_3$ oder

20

für $CH_2-S(O)_y-C_1-C_6$ -Alkyl oder $CH_2-S(O)_y-C_1-C_6$ -Halogenalkyl steht,

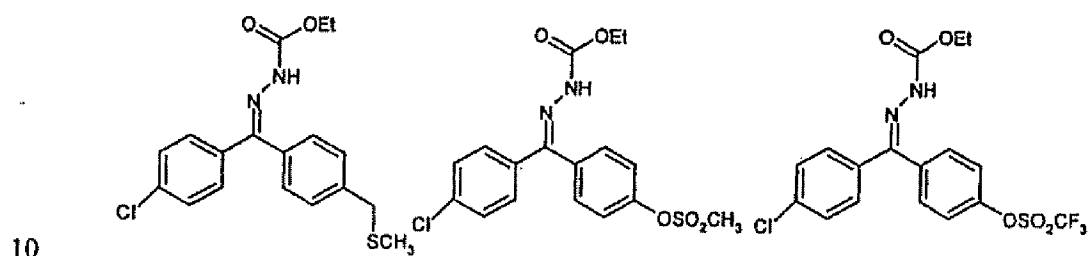
- 12 -

worin

Y für 0, 1 oder 2 steht,

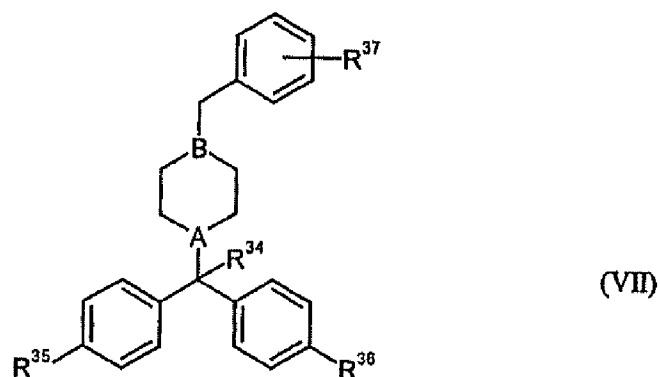
5 insbesondere für $(\text{CH}_2)_y\text{S}(\text{O})_y\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{-S}(\text{O})_y\text{C}_2\text{H}_5$ oder $\text{CH}_2\text{-S}(\text{O})_y\text{CH}_2\text{CF}_3$, hervorgehoben für $\text{CH}_2\text{-S-CH}_3$.

Speziell genannt seien die folgenden Verbindungen:



(Et=Ethyl)

15 Eine weitere Gruppe von Natrium-Ionenkanal-Inhibitoren sind Bis-aryl-methylpiperidine, die beispielsweise aus WO 95/23 507, U.S. 5,569,664, WO 96/36 228, WO 07/26 252, WO 98/00 015, WO 99/14 193 und WO 00/01 838 bekannt sind. Dazu zählen die Verbindungen der Formel (VII)



20 worin

- 13 -

R³⁴ für H oder OH steht,

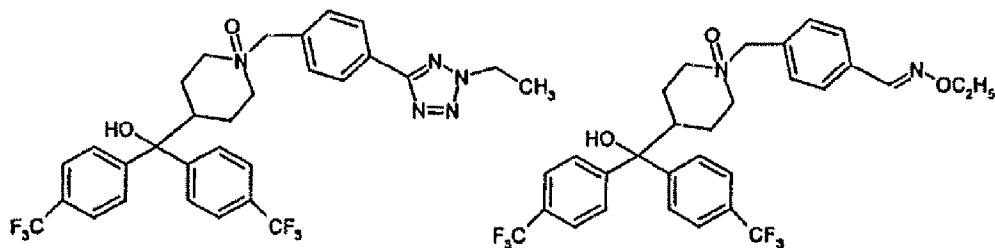
5 R³⁵ und R³⁶ unabhängig voneinander für Halogen, C₁-C₆-Halogenalkyl, Halogenalkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkoxy stehen, insbesondere für CF₃, OCF₃ und SCF₃,

10 R³⁷ für H, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, NH-CO₂-C₁-C₆-Alkyl oder CH=N-O-C₁-C₆-Alkyl steht,

A für CH oder N steht und

B für N oder N[⊖]-O[⊖] steht.

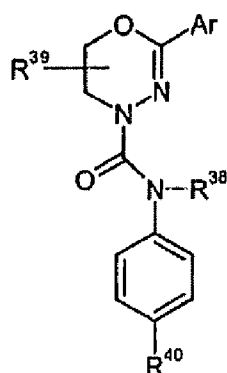
15 Speziell genannt seien die folgenden Verbindungen:



20 Eine weitere Gruppe von Natrium-Ionenkanal-Effektoren sind Oxadiazine, die beispielsweise aus WO 96/36 618, WO 99/41 245, U.S. 5,536,720 und WO 98/33 794 bekannt sind.

Dazu zählen die Verbindungen der Formel (VIII)

- 14 -

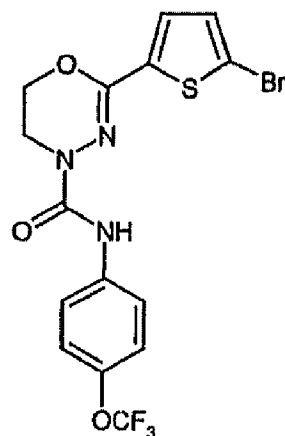
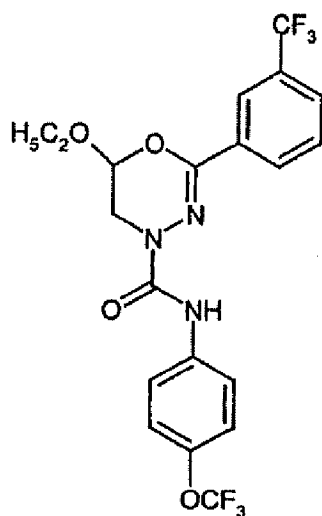


(VIII)

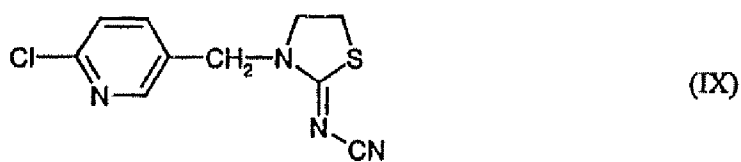
worin

- 5 R^{38} für H, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl oder C_1 - C_6 -Alkylcarbonyloxy
steht, insbesondere für H,
- R^{39} für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy steht,
- 10 R^{40} für Halogen, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_6 -Halo-
genalkylthio steht, insbesondere für Chlor, CF_3 , OCF_3 oder SCF_3 und
- 15 Ar für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, CN, C_1 - C_6 -Alkyl
oder C_1 - C_6 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, insbesondere für 4-Chlor-
phenyl, 4-Cyanophenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 3-Chlorphenyl, 3-Cyano-
phenyl oder 3-Trifluormethylphenyl, oder
- für gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, CN, C_1 - C_6 -Alkyl
oder C_1 - C_6 -Halogenalkyl substituiertes
5- oder 6-gliedriges Hetaryl mit je einem O-, S- oder N-Atom steht,
20 insbesondere für Thienyl, Furanyl oder Pyridyl.

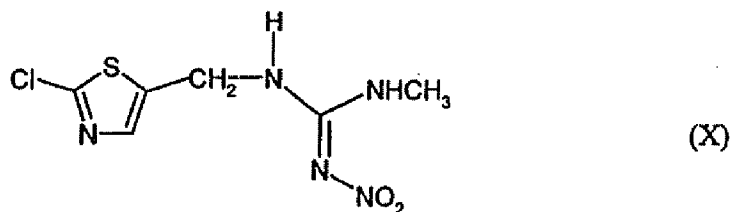
Beispielhaft seien folgende Verbindungen genannt:



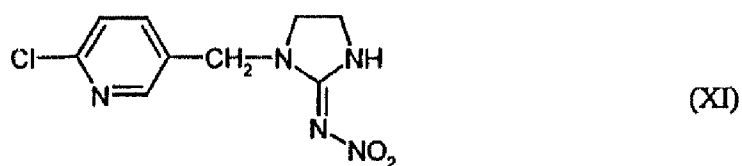
- 5 Neben einer oder mehreren Verbindungen aus der Reihe der oben offenbarten Natrium-Ionenkanal-Effektoren enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen mindestens eine der folgenden Verbindungen der Formeln (IX), (X) und (XI)



Thiacloprid



- 10 Clothianidin,



- 16 -

Imidacloprid

Verbindung (IX) ist bekannt aus U.S. 4,849,432.

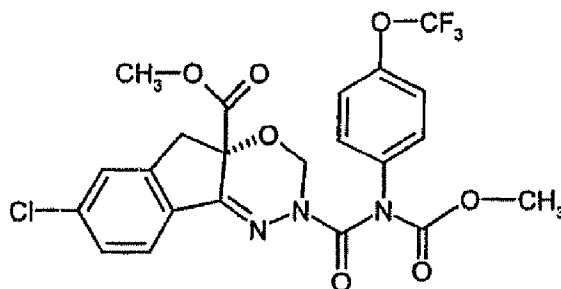
Verbindung (X) ist bekannt aus EP-0-375 907-A1.

5 Verbindung (XI) ist bekannt aus EP-0-192 060.

In den Mischungen liegt das Verhältnis (in Gewichtsanteilen) zwischen Na-Ionen-
kanal-Effektoren und Verbindung der Formel (IX) bis (XI) im Allgemeinen zwischen
1:0,1 und 1:100, bevorzugt zwischen 1:1 und 1:50.

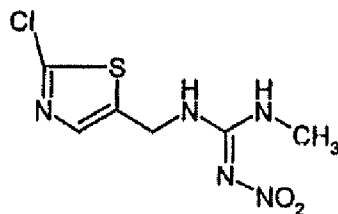
10

Eine besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mischung enthält die Wirkstoffe
Indoxacarb der Formel



15

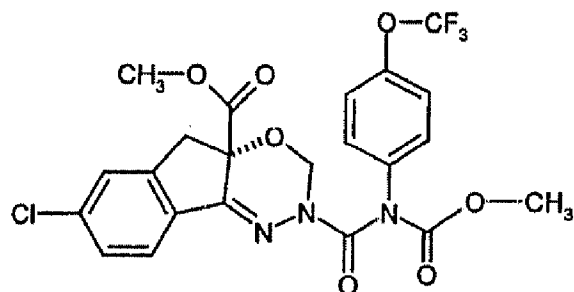
und Clothianidin der Formel (X)



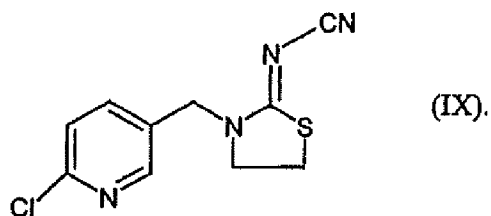
20

Eine weitere besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mischung enthält die Wirk-
stoffe Indoxacarb der Formel

- 17 -

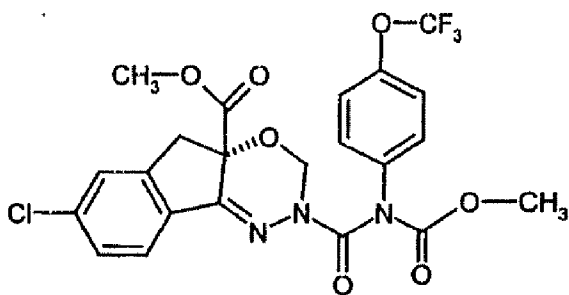


und Thiacloprid der Formel (IX)



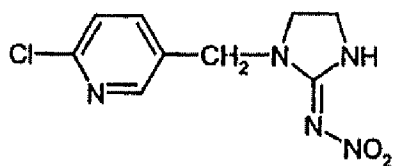
5

Eine weitere besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mischung enthält die Wirkstoffe Indoxacarb der Formel



10

und Imidacloprid der Formel (XI)



- Die Wirkstoffkombinationen(-mischungen) eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:
- 5 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.
Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp..
Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* spp..
15 Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.
Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.
Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.
Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*,
20 *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.
Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..
Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp..
25 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*.
Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp..
30 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus*

ribis, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*,
Phylloxera vastatrix, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon*
humuli, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix*
cincticeps, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata*
5 *lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*,
Cheimatobia brumata, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella*
xylostella, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp.,
10 *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp.,
Earias insulana, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera*
spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta*
nubilalis, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea*
pellionella, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*,
15 *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*,
Cnaphalocerus spp., *Oulema oryzae*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizophorthera dominica*,
Bruchidius obtectus, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*,
20 *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes*
chrysocephala, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*,
Anthonomus spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*,
Ceuthorrhynchus assimilis, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp.,
Anthrenus spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus*
25 *hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp.,
Conoderus spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra*
zealandica, *Lissorhoptrus oryzophilus*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp.,
30 *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

- 20 -

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

10 Aus der Klasse der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp.,
15 *Hemitarsonemus* spp., *Brevipalpus* spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp.,
20 *Trichodorus* spp., *Bursaphelenchus* spp.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die
25 durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaeren oder nicht schützbaeren Pflanzensorten.
30 Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei

beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

5

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffmischungen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

10

Die Wirkstoffmischungen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoffimprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

15

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

20

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie

30

- 22 -

Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

- 5 z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie
- 10 synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate,
- 15 Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden,
- 20 wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

- Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-
- 25 farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

- Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.
- 30

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

10

Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,
Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos,
15 Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,
20 Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyritnone, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon, Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,
25 Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis,
30 Fumecycloz,
Guazatin,

- 24 -

- Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat,
Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan,
Isovaledione,
5 Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfer-
naphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-
Mischung,
Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipirim, Mepronil, Metalaxyl,
Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax,
10 Mildiomyacin, Myclobutanil, Myclozolin,
Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthin,
Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin,
Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb,
15 Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil,
Pyroquilon, Pyroxyfur,
Quinconazol, Quintozen (PCNB),
Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,
Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol,
20 Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl,
Tolylfluamid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutyl, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol,
Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,
Uniconazol,
Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,
25 Zarilamid, Zineb, Ziram sowie
Dagger G,
OK-8705,
OK-8801,
 α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
30 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

- α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
 (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
 5 {2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester
 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
 10 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
 15 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropanecarboxamid,
 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
 20 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
 2-Aminobutan,
 25 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyantomethyl)-acetamid,
 2-Phenylphenol(OPP),
 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
 30 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,

- 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
 5 8-Hydroxychinolinsulfat,
 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
 bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
 cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-
 10 hydrochlorid,
 Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
 Kaliumhydrogencarbonat,
 Methantetrathiol-Natriumsalz,
 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
 15 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
 N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
 20 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropanocarboxamid,
 25 N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat,
 30 S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3H)-isobenzofuran]-3'-on,

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Othilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthion, Diazinon, Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, Eflusilanate, Enamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopffhora spp., Eprinomectin, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocylthrin, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

- 28 -

- Granuloseviren
 Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,
 Imidacloprid, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,
 Kernpolyederviren
- 5 Lambda-cyhalothrin, Lufenuron
 Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae,
 Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenozide,
 Metolcarb, Metoxadiazon, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos,
 Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron
- 10 Omethoat, Oxamyl, Oxydemeton M
 Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat,
 Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A,
 Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine,
 Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen,
- 15 Pyriproxyfen,
 Quinalphos,
 Ribavirin
 Salithion, Sebufos, Selamectin, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos,
 Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron,
- 20 Tefluthrin, Temephos, Temvinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Theta-
 cypermethrin, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatrithos, Thiocyclam hydrogen
 oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin,
 Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon,
 Triflumuron, Trimethacarb,
- 25 Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii
 YI 5302
 Zeta-cypermethrin, Zolaprofos
 (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanylidene)-
 methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat
- 30 (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat

- 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin
- 2-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
- 2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
- 5 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 3-Methylphenyl-propylcarbamate
- 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
- 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-
- 10 3(2H)-pyridazinon
- 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
- 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon
- Bacillus thuringiensis strain EG-2348
- 15 Benzoessäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid
- Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester
- [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
- Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd
- 20 Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamate
- N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
- N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid
- N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidin
- 25 N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid
- N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid
- O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat
- Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit
- 30 Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

- 30 -

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffmischungen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räude milben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phthirus* spp., *Solenopotes* spp.

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp.

- Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocera sowie Brachycera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp.,
5 *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp.
- 10 Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp.
- Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp.
- 15 Aus der Ordnung der Blattellida z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp.
- Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp.,
20 *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp.
- 25 Aus der Ordnung der Actiniedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletiella* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp.,
30 *Laminosioptes* spp.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

10

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

20

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffmischungen als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

25

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Mischungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

30

- 33 -

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

- 5 *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpinii*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.* *Tryptodendron spec.* *Apate monachus*, *Bostrychus capucinus*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.* *Dinoderus minutus*.
- 10

Hautflügler wie

Sirex juvencus, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*.

- 15 Termiten wie

Kaloterme flavicollis, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes formosanus*.

- 20 Borstenschwänze wie *Lepisma saccharina*.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

25

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

- 30 Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölarartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölarartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölarartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise

gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

5 Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat,
10 Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

15 Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und
20 Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung
25 Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer
30 Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen.

- 37 -

Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

5 Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

10 Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

15 Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

20 Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

25 Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

30 Ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron,

- 38 -

sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamate, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

5

Zugleich können die erfindungsgemäßen Mischungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

10

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorphia (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorphia (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

15

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflussschnecken) zusammengefasst werden, besondere Bedeutung zu.

20

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Mischungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

25

Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Mischungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis-(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnschlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnschlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-

30

- 39 -

5 wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

10 Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

15 Algizide wie
2-*tert.*-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

20 Fungizide wie
Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolyfluanid und Azole wie
Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

25 Molluskizide wie
Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;
oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie
30 4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(*N,N*-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyl-distannoxan, 2,3,5,6-

- 40 -

Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der
5 erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten des weiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams,
10 Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

15 Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination
20 mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische
25 Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-
30 Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

- Die Wirkstoffmischungen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä.
- 5 vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:
- 10 Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.
Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*.
- 15 Aus der Ordnung der Araneae z.B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.
Aus der Ordnung der Opiliones z.B. *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.
Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.
Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp..
- 20 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus* spp..
Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.
Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*,
- 25 *Supella longipalpa*.
Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. *Acheta domesticus*.
Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Kaloterme* spp., *Reticulitermes* spp.
- 30 Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

5 Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

10 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

15 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

20 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

25

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäcken und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

30

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder
5 Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von
10 Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit bestimmten Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch
15 konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken erhalten worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So
20 sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit
25 oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den

transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotr® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Anwendungsbeispiele

Berechnungsformel für den Abtötungsgrad einer Kombination aus zwei Wirkstoffen

- 5 Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Wirkstoffe kann (vgl. Colby, S.R., „Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations“, Weeds 15, Seiten 20-22, 1967) wie folgt berechnet werden:

Wenn

10

X den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes A in einer Aufwandmenge von m ppm,

15

Y den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes B in einer Aufwandmenge von n ppm,

E den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes A und B in Aufwandmengen von m und n ppm bedeutet,

20

dann ist

$$E = X + Y - \frac{X \times Y}{100}$$

25

Ist der tatsächliche insektizide Abtötungsgrad größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Abtötung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muß der tatsächlich beobachtete Abtötungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Abtötungsgrad (E).

Beispiel A**Phaedon-Larven-Test**

- Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
5 Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte
10 Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel (siehe Blatt 1).

20 Bei diesem Test zeigte die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzelnen angewendeten Wirkstoffen:

- 48 -

Tabelle A Blatt 1

pflanzenschädigende Insekten

5 Phaeldon-Larven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen	
Indoxacarb	0,5	20	
Imidacloprid	3	0	
Indoxacarb + Imidacloprid erfindungsgemäß	0,5 + 3	<u>gef.*</u> 100	<u>ber.**</u> 20

gef.* = gefundene Wirkungber.** = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

- 49 -

Tabelle A Blatt 2

pflanzenschädigende Insekten

5 Phaedon-Larven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 Tagen	
Indoxacarb	0,5	45	
Thiacloprid	3	0	
Indoxacarb + Thiacloprid erfindungsgemäß	0,5 + 3	<u>gef.*</u> 85	<u>ber.**</u> 45

gef.* = gefundene Wirkungber.** = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

Beispiel B**Plutella-Test (normal sensibel)**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit normal sensiblen Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel (siehe Blatt 1).

20 Bei diesem Test zeigte die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzelnen angewendeten Wirkstoffen:

- 51 -

Tabelle B

pflanzenschädigende Insekten

5 Plutella-Test (normal sensibel)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 Tagen	
Indoxacarb	0,1	65	
Thiacloprid	3	0	
Indoxacarb + Thiacloprid erfindungsgemäß	0,1 + 3	<u>gef.*</u> 100	<u>ber.**</u> 65

gef.* = gefundene Wirkungber.** = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

Beispiel C**Plutella-Test (resistent)**

- Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
5 Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte
10 Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit resistenten Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
15

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel (siehe Blatt 1).
20

Bei diesem Test zeigte die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzelnen angewendeten Wirkstoffen:

- 53 -

Tabelle C

pflanzenschädigende Insekten

5 **Plutella-Test (resistent)**

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 Tagen	
Indoxacarb	0,1	55	
Thiacloprid	3	0	
Indoxacarb + Thiacloprid erfindungsgemäß	0,1 + 3	<u>gef.*</u> 85	<u>ber.**</u> 55

gef.* = gefundene Wirkungber.** = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

Beispiel D**Spodoptera frugiperda-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel (siehe Blatt 1).

25 Bei diesem Test zeigte die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzelnen angewendeten Wirkstoffen:

- 55 -

Tabelle D

pflanzenschädigende Insekten

5 Spodoptera frugiperda-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad	
		in % nach 6 Tagen	
Indoxacarb	0,02	0	
Imidacloprid	0,6	0	
Indoxacarb + Imidacloprid erfindungsgemäß	0,02 + 0,6	<u>gef.*</u> 100	<u>ber.**</u> 0

gef.* = gefundene Wirkungber.** = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

Beispiel E**Heliothis virescens-Test**

- Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
5 Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte
10 Konzentration.

Sojatriebe (*Glycine max*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit *Heliothis virescens*-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel (siehe Blatt 1).

20 Bei diesem Test zeigte die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzelnen angewendeten Wirkstoffen:

- 57 -

Tabelle E

pflanzenschädigende Insekten

5 Heliothis virescens-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen	
Indoxacarb	0,1	0	
Imidacloprid	3	15	
Indoxacarb + Imidacloprid erfindungsgemäß	0,1 + 3	<u>gef.*</u> 100	<u>ber.**</u> 15

gef.* = gefundene Wirkungber.** = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

Berechnungsformel für die synergistische Wirkung einer Kombination aus zwei Wirkstoffen

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Wirkstoffe kann
 5 (vgl. Carpenter, C.S., „Mammalian Toxicity of 1-Naphthyl-*N*-methylcarbamate [Sevin Insecticide]“, Agricultural and Food Chemistry, Vol. 9, No. 1, Seiten 30-39, 1961) wie folgt berechnet werden:

Wenn

10

P_a den Mischungsanteil des Wirkstoffes A ausdrückt,

P_b den Mischungsanteil des Wirkstoffes B ausdrückt,

15

$LC_{50 \text{ (bzw. 95) } a}$ die Konzentration, bei der 50 % (bzw. 95 %) der mit dem Wirkstoff A behandelten Tiere absterben, angibt und

$LC_{50 \text{ (bzw. 95) } b}$ die Konzentration, bei der 50 % (bzw. 95 %) der mit dem Wirkstoff B behandelten Tiere absterben, angibt,

20

$$\text{dann ist die erwartete } LC_{50 \text{ (bzw. 95) (Komb.)} = \frac{1}{\frac{P_a}{LC_{50 \text{ (bzw. 95) } a}} + \frac{P_b}{LC_{50 \text{ (bzw. 95) } b}}}$$

25

Ist die berechnete $LC_{50 \text{ (bzw. 95)}}$ höher als die tatsächlich erzielte und oberhalb des Vertrauensbereichs liegt, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor.

Beispiel A**Phaedon-Larven-Test**

- Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
5 Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Carpenter-Formel (siehe Blatt 1).

20 Bei diesem Test zeigte die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzelnen angewendeten Wirkstoffen:

- 60 -

Tabelle A
pflanzenschädigende Insekten
Phaedon-Larven-Test

	Wirkstoffe	LC ₅₀ nach 6 Tagen
5	<hr/>	
	Indoxacarb	
		0,1 ppm
	bekannt	
10	<hr/>	
	Clothianidin (X)	
		2,372 ppm
	bekannt	
15	<hr/>	
	Indoxacarb + Clothianidin (X) (1:6)	
	erfindungsgemäß	
		<u>ber.**</u> 0,558 ppm
		<u>gef.*</u> 0,1 ppm
20	<hr/>	

gef.* = gefundene Wirkung

ber.** = nach der Carpenter-Formel berechnete Wirkung

25

Beispiel B**Plutella-Test, sensibler Stamm**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und
10 verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*, sensibler Stamm) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
15

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Carpenter-Formel
20 (siehe Blatt 1).

Bei diesem Test zeigte die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzelnen angewendeten Wirkstoffen:
25

- 62 -

Tabelle B
pflanzenschädigende Insekten
Plutella-Test, sensibler Stamm

	Wirkstoffe	LC ₉₅ nach 6 Tagen
5	<hr/>	
	Indoxacarb	
		0,531 ppm
	bekannt	
10	<hr/>	
	Clothianidin (X)	
		26,037 ppm
	bekannt	
15	<hr/>	
	Indoxacarb + Clothianidin (X) (1:6)	
	erfindungsgemäß	
		<u>ber.</u> ** 3,311 ppm
20		<u>gef.</u> * 0,322 ppm
	<hr/>	

gef* = gefundene Wirkung

ber.** = nach der Carpenter-Formel berechnete Wirkung

25

Beispiel C**Plutella-Test, resistenter Stamm**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella xylostella, resistenter Stamm) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Carpenter-Formel (siehe Blatt 1).

25 Bei diesem Test zeigte die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzelnen angewendeten Wirkstoffen:

- 64 -

Tabelle C
pflanzenschädigende Insekten
Plutella-Test, resistenter Stamm

	Wirkstoffe	LC ₉₅ nach 6 Tagen
5	<hr/>	
	Indoxacarb	
		0,234 ppm
	bekannt	
10	<hr/>	
	Clothianidin (X)	
		50,722 ppm
	bekannt	
15	<hr/>	
	Indoxacarb + Clothianidin (X) (1:6)	
	erfindungsgemäß	
		<u>ber.</u> ** 1,592 ppm
20		<u>gef.</u> * 0,214 ppm
	<hr/>	

gef* = gefundene Wirkung

ber.** = nach der Carpenter-Formel berechnete Wirkung

25

Beispiel D**Spodoptera frugiperda-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel (siehe Blatt 1).

25 Bei diesem Test zeigte die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzelnen angewendeten Wirkstoffen:

- 66 -

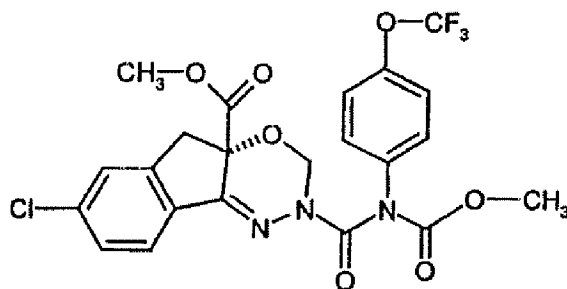
Tabelle D
pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera frugiperda-Test

	Wirkstoffe	LC ₅₀ nach 6 Tagen
5	<hr/>	
	Indoxacarb	0,136 ppm
	bekannt	
10	<hr/>	
	Clothianidin	0,662 ppm
	bekannt	
15	<hr/>	
	indoxacarb + Clothianidin (X) (1:30)	
	erfindungsgemäß	
		<u>ber.</u> ** 0,589 ppm
		<u>gef.</u> * 0,027 ppm
20	<hr/>	
	<u>gef</u> * = gefundene Wirkung	
	<u>ber.</u> ** = nach der Carpenter-Formel berechnete Wirkung	

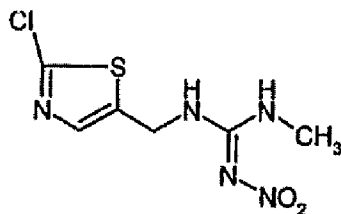
Patentansprüche

1. Mischungen enthaltend einen oder mehrere Natrium-Ionenkanal-Effektoren
und die Verbindung (Z)-3-(6-Chlor-3-pyridylmethyl)-1,3-thiazolidin-2-
ylidencyanamid oder die Verbindung (E)-1-(2-Chlor-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-
3-methyl-2-nitroguanidin oder die Verbindung 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)-
methyl]-N-nitro-2-imidazolidinimin.

2. Mischung enthaltend die Wirkstoffe Indoxacarb der Formel

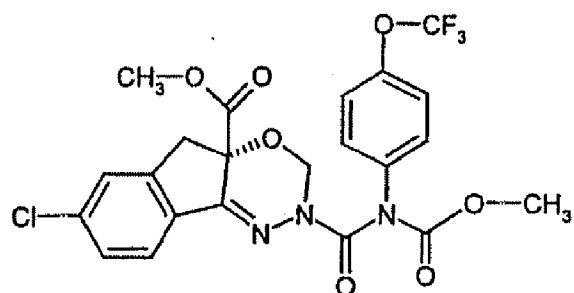


und Clothianidin der Formel (X)

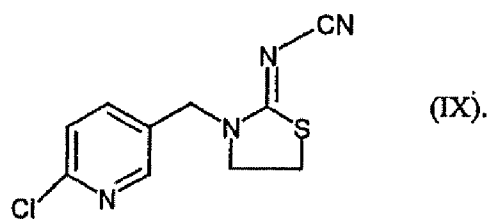


- 68 -

3. Mischung enthaltend die Wirkstoffe Indoxacarb der Formel

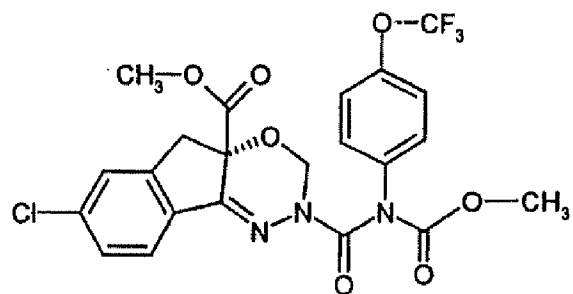


5 und Thiacloprid der Formel (IX)



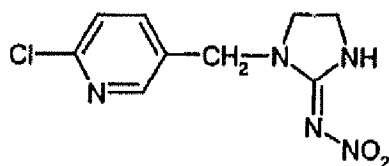
4. Mischung enthaltend die Wirkstoffe Indoxacarb der Formel

10



und Imidacloprid der Formel (XI)

- 69 -



5. Mischungen gemäß Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4, in welchen das Verhältnis zwischen Na-Ionenkanal-Effektor und der Verbindung (Z)-3-(6-Chlor-3-pyridylmethyl)-1,3-thiazolidin-2-ylidencyanamid oder der Verbindung (E)-1-(2-Chlor-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-3-methyl-2-nitroguanidin oder der Verbindung 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-N-nitro-2-imidazolidinimin zwischen 1:0,1 und 1:100 liegt.
6. Verwendung von Mischungen gemäß Ansprüchen 1, 2, 3, 4 oder 5 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.